











**PROCESS FOR DYEING A TEXTILE SUBSTRATE****Publication number:** WO9713915**Publication date:** 1997-04-17**Inventor:** EGGERS RUDOLF (DE); VON SCHNITZLER JOACHIM (DE); WOERNER GOTTLOB (DE)**Applicant:** AMANN & SOEHNE (DE); EGGERS RUDOLF (DE); VON SCHNITZLER JOACHIM (DE); WOERNER GOTTLOB (DE)**Classification:****- International:** D06B23/20; D06P1/94; D06P3/54; D06B23/00; D06P1/00; D06P3/34; (IPC1-7): D06P1/00**- European:** D06B23/20; D06P1/94; D06P3/54**Application number:** WO1996DE01458 19960805**Priority number(s):** DE19951037317 19951006**Also published as:** EP0854952 (A1)  
 US5972045 (A1)  
 EP0854952 (A0)  
 DE19631603 (A1)  
 EP0854952 (B1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** EP0514337  
 DE4237823  
 WO9314259  
 DE3906724  
 WO9418264

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)**Abstract of WO9713915**

A process is disclosed for dyeing a textile substrate, in particular for dyeing polyester yarns. The substrate to be dyed is placed in an autoclave and a supercritical fluid containing at least one dyestuff is applied to it, i.e. passed through it. The supercritical fluid is pumped continuously via a circulation system allocated to the autoclave, and, in order to terminate the dyeing process, the pressure and/or temperature is lowered and/or the volume is increased. Immediately before and/or during the pressure and/or temperature reduction and/or volume increase, as much as possible of any residual dye which has not been transferred to the substrate is removed from the fluid.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  D06P 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/13915  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. April 1997 (17.04.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01458 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. August 1996 (05.08.96)  (30) Prioritätsdaten: 195 37 317.0 6. Oktober 1995 (06.10.95) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AMANN & SÖHNE GMBH & CO. [DE/DE]; Postfach 9, D-74355 Bönnigheim (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EGGERS, Rudolf [DE/DE]; Stader Strasse 68, D-21614 Buxtehude (DE). VON SCHNITZLER, Joachim [DE/DE]; Emil-Janssen-Strasse 25, D-22307 Hamburg (DE). WÖRNER, Gottlob [DE/DE]; Kirchheimer Strasse 38, D-74357 Bönnigheim (DE).  (74) Anwalt: BEINES, Ulrich; Berger Dorfstrasse 35, D-41189 Mönchengladbach (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, KR, MX, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR DYEING A TEXTILE SUBSTRATE

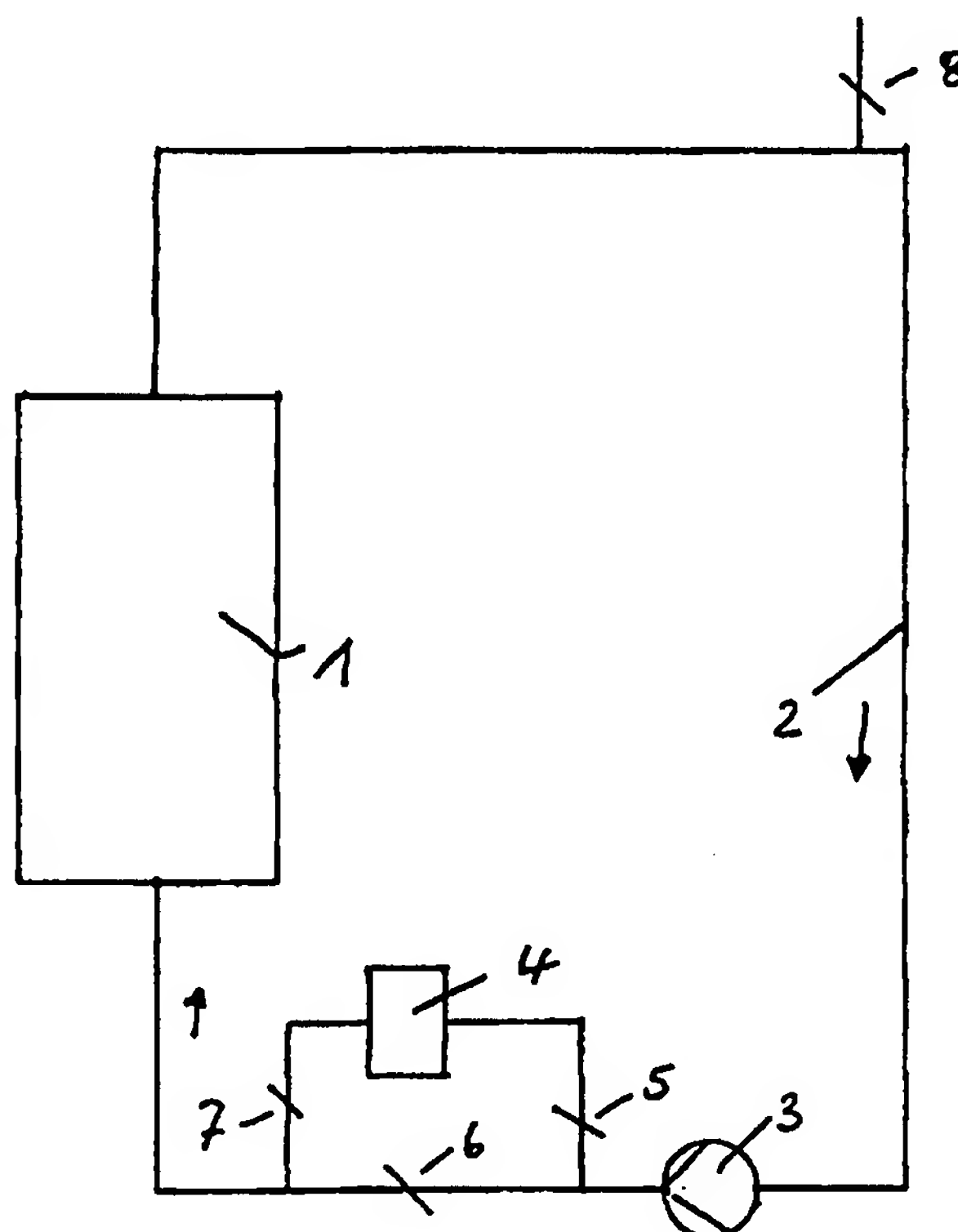
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBen EINES TEXTILEN SUBSTRATES

(57) Abstract

A process is disclosed for dyeing a textile substrate, in particular for dyeing polyester yarns. The substrate to be dyed is placed in an autoclave and a supercritical fluid containing at least one dyestuff is applied to it, i.e. passed through it. The supercritical fluid is pumped continuously via a circulation system allocated to the autoclave, and, in order to terminate the dyeing process, the pressure and/or temperature is lowered and/or the volume is increased. Immediately before and/or during the pressure and/or temperature reduction and/or volume increase, as much as possible of any residual dye which has not been transferred to the substrate is removed from the fluid.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates, insbesondere zum Färben von Garnen aus Polyester, beschrieben, bei dem das zu färbende Substrat in einem Autoklaven angeordnet und mit einem, mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt wird, wobei das überkritische Fluid über ein dem Autoklaven zugeordnetes Zirkulationssystem ständig gefördert wird, und bei dem zur Beendigung der Färbung eine Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder eine Volumenvergrößerung durchgeführt wird. Unmittelbar vor und/oder während der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung wird der sich in dem Fluid noch befindliche und nicht auf das textile Substrat aufgezeichnete mindestens eine Farbstoff aus dem überkritischen Fluid weitestgehend entfernt.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

textile Substrat in einem Autoklaven angeordnet und mit einem, mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt, wobei das überkritische Fluid über ein dem Autoklaven zugeordnetes Zirkulationssystem  
5 ständig in den Autoklaven eingespeist und auch aus diesem wieder abgezogen wird, um so die erwünschte An- bzw. Durchströmung des zu färbenden textilen Substrates herbeizuführen. Innerhalb dieses Zirkulationssystems können dann neben der erforderlichen Pumpe und den hierzu gehörenden Rohrlei-  
10 tungen zusätzlich noch beispielsweise Wärmetauscher und/oder Farbstoffansatzgefäße vorhanden sein.

Nachdem bei dem bekannten Verfahren das mit mindestens einem Farbstoff beladene überkritische Fluid das textile Sub-  
15 strat für eine vorgegebene Zeit angeströmt bzw. durchströmt hat, erfolgt zur Beendigung der Färbung eine Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder Volumenveränderung, um so das überkritische Fluid in das entsprechende Gas umzuwandeln.

20 Ausdrücklich stellt die DE-OS 39 06 724 als einen wesentlichen Vorteil des dort beschriebenen Verfahrens heraus, daß bei Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen selbst bei mittleren und dunklen Farbtönen auf eine reduktive Reinigung verzichtet werden kann, ohne daß hierdurch die erzielten  
25 Farbechtheiten verschlechtert werden. Diese Aussage mag für die in der DE-OS 39 06 724 beschriebenen Laborfärbungen zutreffen, hat sich jedoch bei der großtechnischen Realisierung des Färbens von textilen Substraten, insbesondere solchen Substraten, die aus Polyester bestehen oder Polyester  
30 enthalten, nicht bestätigt. Hier konnte nämlich festgestellt werden, daß die zuvor genannten und mit mindestens einem Dispersionsfarbstoff gefärbten Substrate nach der Färbung in überkritischem Fluid schlechte Farbechtheiten  
35 aufwiesen, so daß ein derartig gefärbtes textiles Substrat, insbesondere in einem mittleren oder dunklen Farbton, ohne zusätzliche Nachbehandlung nicht vermarktbar war.

### Verfahren zum Färben eines textilen Substrates

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates, insbesondere zum Färben von Garnen aus Polyester, mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.
- 10 Üblicherweise werden in der Textilveredelung textile Substrate in wäßrigen Systemen gefärbt, wobei beispielsweise zum Färben von Flächengebilden, Garnen, Filamenten oder Fasern aus Polyester in der Regel Dispersionsfarbstoffe eingesetzt werden, die jedoch im wäßriges System nicht löslich
- 15 sind. Dies hat zur Folge, daß aus dem im Prinzip wasserunlöslichen Dispersionsfarbstoff zu Beginn der Färbung eine monomolekulare Dispersion des Farbstoffes im wäßrigen System unter Zuhilfenahme von entsprechenden Dispergiermitteln erstellt werden muß. Das bekannte Färben im wäßrigen
- 20 System erfordert somit nicht nur einen Zusatz von entsprechenden Dispergiermitteln sondern verursacht auch gleichzeitig eine hohe Umweltbelastung, die darauf zurückzuführen ist, daß einerseits eine relativ hohe Wassermenge notwendig ist und somit auch eine entsprechend hohe Abwassermenge anfällt, und andererseits zur Erzielung von vertretbaren
- 25 Echtheiten insbesondere bei mittleren und dunklen Farbtönen eine reduktive Nachreinigung durchgeführt werden muß, wodurch die Abwassermenge noch weiter vergrößert wird.
- 30 Um diese zuvor beschriebenen und nur beispielhaft genannten Nachteile zu umgehen, wird zunehmend vorgeschlagen, das beim konventionellen Färben für den Transport des Farbstoffes erforderliche Wasser durch ein überkritisches Fluid zu ersetzen.
- 35 Ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 ist aus der DE 39 06 724 bekannt. Hierbei wird bei dem bekannten Verfahren das jeweils zu färbende

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, mit dem textile Substrate in einem überkritischen Fluid mit einem hohen Farbechtheitsniveau färbbar sind.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben eines textilen Substrates, insbesondere zum Färben von Garnen aus Polyester mit Dispersionsfarbstoffen, sieht vor, daß das jeweils zu färbende Substrat in einem Autoklaven angeordnet und dort mit einem, mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt wird. Hierbei wird das überkritische Fluid über ein dem Autoklaven zugeordnetes Zirkulationssystem ständig gefördert, derart, daß das mit dem mindestens einen Farbstoff beladene überkritische Fluid aus dem Autoklaven, vorzugsweise im Deckelbereich, abgezogen und nach Passieren des Zirkulationssystems in den Autoklaven, vorzugsweise im Bodenbereich, zugeführt wird, wobei das Zirkulationssystem ggf. mit weiteren Einrichtungen, so insbesondere mit einem Wärmetauscher und/oder einem Farbstoffansatzgefäß, versehen ist. Nachdem bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das jeweils zu färbende textile Substrat für eine vorgewählte Färbezeit an- bzw. durchströmt worden ist, was dazu führt, daß die überwiegende Menge des ursprünglich eingesetzten Farbstoffes auf das jeweils zu färbende textile Substrat aufgezogen ist und sich somit nur noch eine relativ geringe Restmenge an nicht aufgezogenem Farbstoff in dem überkritischen Fluid befindet, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren diese Restmenge des mindestens einen, nicht auf das textile Substrat aufgezogenen Farbstoffes vor und/oder während der Durchführung der Druck- und/oder der Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung aus dem Fluid weitestgehend entfernt. Mit anderen Worten wird somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vor und/oder während der Beendigung des Verfahrens, d.h. nach Ablauf einer vorgegebenen Färbezeit



Restfarbstoff mehr in dem Fluid, das das gefärbte textile Substrat durch- und/oder anströmt, befindet, so daß dementsprechend unmittelbar vor und/oder während der Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung kein nicht fixierter Farbstoff auf dem jeweils zu färbenden Textilgut ausgefällt und somit auch nicht dort abgeschieden wird, was bei einer großtechnischen Anwendung des herkömmlichen Verfahrens, das in der DE-OS 39 06 724 beschrieben ist, stets der Fall ist. Dieser abgeschiedene bzw. abfiltrierte Farbstoff führt dann bei dem herkömmlichen Verfahren zu der eingangs beschriebenen Verschlechterung der Farbechtheiten.

Um bei dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders reproduzierbar ausgezeichnete Echtheiten zu erzielen, sieht eine erste Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß vor der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung der sich in dem überkritischen Fluid noch befindliche und nicht auf das textile Substrat aufgezugene mindestens eine Farbstoff aus dem überkritischen Fluid weitestgehend entfernt wird. Mit anderen Worten wird somit bei dieser ersten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens erst der nicht aufgezugene Farbstoff aus dem überkritischen Fluid ohne Änderung des Druckes und/oder der Temperatur des jeweils verwendeten überkritischen Fluids entfernt und dann die Färbung dadurch beendet, daß eine Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder Volumenvergrößerung ausgeführt wird. Hier hat sich gezeigt, daß bei dieser ersten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders sicher die in dem überkritischen Fluid noch vorhandenen, nicht aufgezogenen Farbstoffreste entfernt werden.

Besonders deutlich machen sich die zuvor beschriebenen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens dann bemerkbar, wenn zum Färben des textilen Substrates solche Farbstoffe eingesetzt werden, die einen relativ geringen Badauszug ermöglichen, d.h. solchen Farbstoffen, die nur zu etwa 85 % bis

und somit vor und/oder während der Durchführung der Druckabsenkung, der Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung, das zu diesem Zeitpunkt bereits gefärbte textile Substrat nicht mehr mit einem solchen Fluid angeströmt bzw. durchströmt, das noch nennenswerte Reste an nicht aufgezogenem Farbstoff enthält. Vielmehr wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in dieser Endstufe des Verfahrens ein weitestgehend von Restfarbstoff befreites Fluid verwendet, um das gefärbte textile Substrat an- bzw. durch-  
5 zuströmen, so daß sich gleichzeitig und/oder hiernach die Druckabsenkung, die Temperaturabsenkung und/oder die Volumenvergrößerung anschließt, ohne daß dabei Restfarbstoffe auf das textile Substrat abgelagert werden.

15 Überraschend konnte festgestellt werden, daß bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kein nennenswertes Entfärben des bereits gefärbten textilen Substrats auftrat, obwohl dieses zum Ende des eigentlichen Verfahrens hin, d.h. zu einem Zeitpunkt, an dem keine nennenswerte Farbton-  
20 oder Farbtiefenveränderung des gefärbten textilen Substrates mehr auftritt oder eine erwünschte Farbe des textilen Substrates erreicht worden ist, mit einem Fluid durch- bzw. angeströmt wird, das weitestgehend vom Farbstoff befreit ist oder keinen Farbstoff enthält. Die so  
25 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Färbungen weisen eine hohe Farbechtheit, insbesondere eine hohe Reibechtheit, Wasserechtheit, Waschechtheit und/oder Schweißechtheit, auf. Von daher ist es auch nicht erforderlich, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbten textilen Substrat nach Abschluß der Färbung entsprechend nachzubehandeln, beispielsweise reduktiv nachzubehandeln, selbst dann nicht, wenn mit Hilfe des  
30 erfindungsgemäßen Verfahrens mittlere bis sehr tiefe (dunkle) Farbtöne gefärbt worden sind. Eine derartige Verbesserung der Farbechtheiten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird darauf zurückgeführt, daß sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren am Ende des Färbeverfahrens, das auch als Ende der Färbung bezeichnet wird, kein

35



ca. 95 %, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Farbstoffmenge auf das textile Substrat aufziehen. Selbst bei solchen Farbstoffen, die einen maximalen Badauszug von etwa 97 % bis etwa 98 % besitzen, treten immer dann die zuvor  
5 beschriebenen Echtheitsverschlechterungen auf, wenn diese Farbstoffe nicht durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gefärbt werden.

Als weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ist  
10 anzusehen, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das für die jeweilige Färbung eingesetzte Fluid gereinigt wird, da am Ende der Färbung der dann nicht aufgezugene Farbstoff weitestgehend aus dem Fluid entfernt wird. Dies hat zur Folge, daß ein derartig gereinigtes Fluid entweder problem-  
15 los abgeblasen oder für eine spätere Färbung aufgefangen und wiederverwendet werden kann. Ferner lassen sich so die in dem Fluid enthaltenen nicht aufgezugenen Farbstoffe oder andere, nachfolgend noch benannte Begleitstoffe problemlos entfernen und können umweltgerecht entsorgt oder wiederver-  
20 wendet werden.

Grundsätzlich richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Menge des nicht aufgezugenen Farbstoffes, der durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt  
25 werden muß, danach, welche Farbstoffe eingesetzt werden und welche Farbtiefe durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit welchen Farbechtheiten erreicht werden sollen. Bei hellen Färbungen, d.h. somit Färbungen, bei denen die Farbstoffkonzentration, bezogen auf das Gewicht des zu fär-  
30 benden textilen Substrates zwischen etwa 0,01 % und etwa 0,5 % variiert, und bei solchen Farbstoffen, die einen maximalen Badauszug ermöglichen, genügt es in der Regel, am Ende der Färbung insbesondere vor und/oder während der Durchführung der Druckabsenkung, Temperaturabsenkung  
35 und/oder der Volumenvergrößerung etwa 50 Gew.% des nicht aufgezugenen Farbstoffes aus dem Fluid zu entfernen. Werden hingegen besonders gute Farbechtheiten gefordert, Farbstoffe mit einem relativ geringen Badauszug verwendet

und/oder sollen durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mittlere bis tiefe Farbtöne gefärbt werden, wobei die Farbstoffkonzentration dann bei mittleren Farbtönen zwischen etwa 0,5 Gew.% und etwa 3 Gew.% und bei tieferen 5 Farbtönen zwischen etwa 3 Gew.% und etwa 10 Gew.% variiert, so empfiehlt es sich, mindestens 80 Gew.% des nicht aufgezogenen Farbstoffes insbesondere vor und/oder während der Durchführung der Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung zu entfernen.

10

Eine besonders geeignete und vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß zur Entfernung des mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoffes das mit dem nicht aufgezogenen Farbstoff beladene überkritische Fluid aus dem Autoklaven und dem diesem zugeordneten 15 Zirkulationssystem in ein zweites Zirkulationssystem überführt wird, wobei im zweiten Zirkulationssystem dann der nicht aufgezogene Farbstoff aus dem Fluid entfernt wird. Vorzugsweise wird dieses zweite Zirkulationssystem derart 20 relativ zum ersten Zirkulationssystem angeordnet, daß das zweite Zirkulationssystem als Bypass zum ersten Zirkulationssystem geschaltet werden kann, so daß wahlweise die Entfernung des nicht aufgezogenen Farbstoffes aus dem Fluid unabhängig von der entsprechenden Färbung oder insbesondere 25 gleichzeitig mit der entsprechenden Färbung jeweils am Ende der Färbung durchgeführt wird.

Besonders geeignet ist es jedoch, wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren am Ende der Färbung, d.h. insbesondere vor und/oder während der Durchführung der 30 Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder Volumenvergrößerung, das mit nicht aufgezogenen Farbstoffen beladene Fluid in das zweite Zirkulationssystem eingeleitet wird, so daß nach Entfernung dieser Farbstoffe im zweiten Zirkulationssystem das von nicht aufgezogenen Farbstoffen weitest- 35 gehend befreite Fluid wieder dem Autoklaven und dem diesem zugeordneten Zirkulationssystem zugeführt wird. Hierdurch tritt eine weitere Verdünnung des durch den Autoklaven und

- dem damit verbundenen Zirkulationssystem strömenden und noch mit Restfarbstoffen beladenen Fluids auf, so daß die Konzentration an Restfarbstoff weiter in gewünschter Weise verringert wird. Desweiteren hat diese Verfahrensvariante
- 5 den Vorteil, daß das so von Restfarbstoffen befreite und wieder dem Autoklaven zugeführte überkritische Fluid im Kreislauf geführt wird, wodurch die entsprechenden Prozeßkosten verringert werden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, das mit Restfarbstoffen beladene und in das
- 10 zweite Zirkulationssystem überführte überkritische Fluid separat aufzuarbeiten und in einem entsprechenden Tank zu lagern, während frisches Fluid dann dem Autoklaven und dem damit verbundenen Zirkulationssystem zugeführt wird.
- 15 Um bei den zuvor beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahren den mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoff am Ende der Färbung aus dem überkritischen Fluid weitestgehend zu entfernen, sieht das erfindungsgemäße Verfahren drei vorteilhafte Möglichkeiten, die
- 20 alternativ oder gemeinsam angewendet werden können, vor.

So wird bei der ersten Möglichkeit der nicht aufgezogene Farbstoff aus dem Fluid in dem zweiten Zirkulationssystem dadurch entfernt, daß durch eine Druckabsenkung, eine

25 Temperaturabsenkung und/oder durch eine Volumenvergrößerung das Lösevermögen des Fluids für den mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoff so weit verringert wird, daß der Farbstoff als solcher aus dem Fluid ausfällt. Diese Verfahrensweise weist den Vorteil auf, daß neben dem mindestens

30 einen Farbstoff desweiteren noch andere, sich während der Färbung im Fluid gelöste Bestandteile, wie beispielsweise Öle, Avivagen, Oligomere o.dgl., aus dem Fluid ohne Schwierigkeiten und unproblematisch entfernen lassen. Hierbei richtet sich die Größe der Druckabsenkung, Temperaturabsen-

35 kung und/oder der Volumenvergrößerung nach dem Löseverhalten des nicht aufgezogenen Farbstoffes bzw. der zuvor genannten anderen Bestandteile in dem Fluid, wobei die Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder die Volumen-

vergrößerung so weit gehen kann, daß das Fluid den überkritischen Zustand verläßt und somit als Flüssigkeit und/oder Gas vorliegt. Dabei ist es jedoch dann erforderlich, zur Einspeisung dieser Flüssigkeit oder des Gases  
5 eine Temperatur- und Druckerhöhung herbeizuführen, um das jeweilige Fluid dann wieder in seinen überkritischen Zustand zu überführen und in den Autoklaven und das damit verbundene Zirkulationssystem einzuspeisen, sofern der nicht aufgezo-  
10 gogene mindestens eine Farbstoff am Ende der Färbung vor der Durchführung der Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder Volumenvergrößerung entfernt wird.

Bei einer zweiten Möglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in dem zweiten Zirkulationssystem der nicht aufgezo-  
15 gezogene Farbstoff durch Ad- und/oder Absorption an mindestens einem Sorbens entfernt. Diese Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet im Vergleich zu der zuvor beschriebenen ersten Möglichkeit den Vorteil, daß hier-  
20 bei die Ad- und/oder Absorption des nicht aufgezo- genen Farbstoffes im überkritischen Zustand des Fluid erfolgen kann, so daß dann eine erneute Druck- und/oder Temperaturerhöhung nicht mehr erforderlich wird, um das entspre-  
chend gereinigte und vom nicht aufgezo- genen Farbstoff be-  
25 freite überkritische Fluid dann wieder in den Autoklaven und das damit verbundene Zirkulationssystem einzuspeisen und danach dann die zur Beendigung des Färbens erforderliche Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder Volumenvergrößerung herbeizuführen.

30 Selbstverständlich ist es auch möglich, die zuvor beschriebenen beiden Möglichkeiten miteinander zu kombinieren, d.h. im zweiten Zirkulationssystem den Druck und/oder die Temperatur des mit Restfarbstoff beladenen Fluids abzu-  
35 senken und gleichzeitig dieses Fluid mit dem Sorbens in Kontakt zu bringen. Diese kombinierte Maßnahme wird immer dann angewendet, wenn das Löslichkeitsverhalten des jeweiligen Farbstoffes in dem verwendeten Fluid unter den je-

weils gewählten Temperatur- und Druckbedingungen noch so hoch ist, daß eine relativ große Sorbensmenge erforderlich ist, um die erwünschte Ad- bzw. Absorption herbeizuführen. Ebenfalls kann sich diese kombinierte Verfahrensweise dann anbieten, wenn neben dem Restfarbstoff noch weitere Bestandteile, die sich während des Färbens im überkritischen Fluid gelöst haben, aus diesem entfernt werden sollen, wobei es sich bei diesen weiteren Bestandteilen dann insbesondere um Öle, Avivagen, Präparationen und/oder Oligomere handelt.

Bezüglich des Sorbens, das bei den zuvor beschriebenen Ausführungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, ist grundsätzlich festzuhalten, daß hierfür jedes Sorbens geeignet ist, das mit dem jeweils eingesetzten Fluid nicht reagiert und das unter den jeweils ausgewählten Temperatur- und Druckbedingungen stabil ist. Als besonders geeignet hat sich ein solches Sorbens erwiesen, das aus der Gruppe, bestehend aus Aktivtonerden, Kieselgel-  
len, Aktivkohlen und/oder zeolithischen Molekularsieben, ausgewählt wird. Diese Sorbentien gestatten in hohem Maße eine schnelle und unproblematische Ad- bzw. Absorption des nicht aufgezogenen Farbstoffes, insbesondere eines nicht aufgezogenen Dispersionsfarbstoffes, so daß dementsprechend nur geringe Mengen des Sorbens erforderlich sind. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, Mischungen der zuvor aufgeführten speziellen Sorbentien zu verwenden, wobei diese Mischungen dann insbesondere angewandt werden, wenn der zu entfernende Farbstoffrest von solchen Farbstoffen, die sich bezüglich ihrer Polarität und/oder ihres Molekulargewichtes und/oder ihrer sterischen Größe deutlich unterscheiden, aus dem Fluid zu entfernen sind.

Vorzugsweise werden die zuvor genannten Sorbentien dann als kugelförmige oder stäbchenförmige Sorbentien angewendet, um so bei einer guten Durchströmung der Sorbentien eine möglichst dichte und platzsparende Packung zu erreichen.



Für besonders extreme Anforderungen empfiehlt es sich, solche Sorbentien auszuwählen, die einen harten, inerten Kern, beispielsweise aus Glas oder Stahl, aufweisen und die mit einer entsprechenden äußeren Schicht des jeweiligen Sorbens versehen sind. Aus derartigen Sorbentien lassen sich besonders gut und gleichmäßig durchströmbare Packungen erstellen.

Besonders hohe Abscheidungsraten lassen sich dann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dadurch erzielen, daß ein solches Sorbens ausgewählt wird, das eine Partikelgröße zwischen 0,5 mm und 20 mm, vorzugsweise zwischen 1 mm und 10 mm, aufweist. Die hieraus hergestellten Packungen sind dicht gepackt und dennoch einwandfrei und gleichmäßig zu durchströmen.

Bezüglich der Dichte des jeweils ausgewählten Sorbens ist festzuhalten, daß diese zwischen 1.800 kg/m<sup>3</sup> und 3.500 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise zwischen 200 kg/m<sup>3</sup> und 3.000 kg/m<sup>3</sup>, variiert, während die Porosität des Sorbens insbesondere zwischen 0,3 und 0,8, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,7, liegt.

Abhängig von der Menge des jeweils aus dem verwendeten Fluid abzuscheidenden und nicht aufgezogenen mindestens einen Farbstoffes richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die innere Oberfläche des jeweils ausgewählten Sorbens. Weist das jeweils zu reinigende Fluid nur eine relativ kleine Menge an Restfarbstoff auf, was immer dann der Fall ist, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben von relativ hellen Tönen mit solchen Farbstoffen angewendet wird, die einen hohen Badauszug, so zum Beispiel im Bereich oberhalb von 95 %, aufweisen, so wählt man ein Sorbens aus, dessen innere Oberfläche zwischen etwa 200 m<sup>2</sup>/g und 700 m<sup>2</sup>/g liegt. Weist jedoch das jeweils zu reinigende Fluid eine relativ hohe Restfarbstoffmenge auf, was insbesondere bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Färben von mittleren oder tiefen Farbtönen oder bei Verwen-



5      dung von schlecht ziehenden Farbstoffen der Fall ist, so wird hierfür ein Sorbens ausgewählt, dessen innere Oberfläche zwischen etwa 700 m<sup>2</sup>/g und 1.500 m<sup>2</sup>/g liegt. Somit ist insgesamt festzuhalten, daß insbesondere die innere Oberfläche des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählten Sorbens zwischen 200 m<sup>2</sup>/g und 1.500 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise zwischen 300 m<sup>2</sup>/g und 1.200 m<sup>2</sup>/g, variiert.

10      Analoges gilt auch für das Porenvolumen des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählten Sorbens, wobei vorzugsweise hier das Porenvolumen zwischen 0,2 cm<sup>3</sup>/g und 1,4 cm<sup>3</sup>/g, insbesondere zwischen 0,35 cm<sup>3</sup>/g und 1,1 cm<sup>3</sup>/g, liegt.

15      Sowohl der mittlere Porendurchmesser als auch der Tortuositätsfaktor des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählten Sorbens richten sich insbesondere nach der sterischen Größe des jeweils eingesetzten Farbstoffes, der aus dem überkritischen Fluid entfernt wird. Besonders gute  
20      Abscheidungsraten lassen sich dann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielen, wenn ein Sorbens ausgewählt wird, dessen mittlerer Porendurchmesser zwischen 2 nm und 400 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 150 nm, und/oder dessen Tortuositätsfaktor zwischen 2 und 9, vorzugsweise zwischen  
25      3,5 und 7, variieren.

Um eine besonders wirtschaftliche Entfernung des nicht aufgezogenen mindestens einen Farbstoffes aus dem Fluid sicherzustellen, sieht eine Weiterbildung der zuvor be-  
30      schriebenen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß hierbei das mit dem mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoff beladene Fluid durch das zweite Zirkulationssystem mit einer Fördergeschwindigkeit zwischen 20 mm/s und 80 mm/s, vorzugsweise zwischen 40 mm/s  
35      und 60 mm/s, gefördert wird.

Bezüglich der Zeit, die erforderlich ist, um bei den zuvor beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens insbesondere vor und/oder während der Durchführung der Druckabsenkung, Temperaturabsenkung und/oder Volumenvergrößerung den nicht aufgezogenen Farbstoff aus dem für die Färbung verwendeten Fluid weitestgehend zu entfernen, ist festzuhalten, daß diese Zeit dann zwischen 2 Minuten und 15 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 Minuten und 10 Minuten variiert, wenn das mit dem nicht aufgezogenen Farbstoff beladene Fluid kontinuierlich aus dem Autoklaven und/oder dem damit verbundenen Zirkulationssystem abgezogen und zur Entfernung dieses nicht aufgezogenen Farbstoffes in das zweite Zirkulationssystem überführt wird und hiernach das vom nicht aufgezogenen Farbstoff befreiten Fluid kontinuierlich wieder in den Autoklaven und/oder dem damit verbundenen Zirkulationssystem eingespeist wird. Mit anderen Worten erfordern vorzugsweise die zuvor beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Entfernung des nicht aufgezogenen Farbstoffes aus dem jeweils verwendeten Fluid eine Zeit zwischen etwa 2 Minuten und 15 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 Minuten und 10 Minuten, so daß nach Verstreichen dieser Zeit dann die Färbung abgeschlossen ist.

Vorstehend ist und nachstehend wird wiederholt der mindestens eine, nicht aufgezogene Farbstoff erwähnt, wobei diese Formulierung aussagen soll, daß nicht nur ein einzelner, nicht aufgezogener Farbstoff in dem Fluid sondern auch eine Mischung von mehreren, nicht aufgezogenen Farbstoffen in dem Fluid enthalten sein kann, wobei letzteres überwiegend auftritt, da üblicherweise textile Substrat nicht mit einem Einzelfarbstoff sondern mit einer Mischung von zwei bis etwa acht Farbstoffen, vorzugsweise mit einer Mischung von zwei bis vier Farbstoffen, gefärbt werden.

Die dritte, grundsätzliche Möglichkeit zur weitestgehenden Entfernung des nicht aufgezogenen Farbstoffes ist darin zu sehen, daß am Ende der Färbung und somit unmittelbar insbesondere vor und/oder während der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumen-

vergrößerung das den Farbstoff noch enthaltende und für die  
eigentliche Färbung verwendete Fluid durch ein weiteres,  
farbstofffreies Fluid verdünnt und/oder verdrängt wird. Mit  
anderen Worten wird bei dieser dritten Möglichkeit das sich  
5 im Autoklaven befindende und für die Färbung verwendete  
Fluid durch mindestens ein weiteres Fluid, das in den Fär-  
beautoklaven oder in das erste Zirkulationssystem einge-  
speist wird, teilweise oder vollständig ersetzt, so daß  
dementsprechend auch kein nicht aufgezogener Farbstoff auf  
10 dem textilen Substrat ausfallen kann.

Insbesondere dann, wenn hierfür als weiteres Fluid eine  
Flüssigkeit verwendet wird, die dann vor und/oder während  
der Durchführung der Druckabsenkung, Temperaturabsenkung  
15 und/oder Volumenvergrößerung in den Autoklaven oder das er-  
ste Zirkulationssystem eingespeist wird, lassen sich bei  
diesen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens  
hervorragende Echtheiten mit geringem Aufwand erzielen.

20 Eine besonders schnelle und weitestgehende Entfernung des  
nicht aufgezogenen Farbstoffes aus dem Fluid kann bei der  
zuvor beschriebenen dritten Möglichkeit dann erreicht wer-  
den, wenn das weitere Fluid ein Lösungsmittel für den ver-  
wendeten mindestens einen Farbstoff darstellt.

25 Als bevorzugte Flüssigkeiten, die bei den zuvor beschriebe-  
nen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur  
Verdünnung und/oder Verdrängung des den nicht aufgezogenen  
Farbstoff enthaltenen Fluids als weiteres Fluid eingesetzt  
30 werden, sind insbesondere flüssiges Kohlendioxid, Wasser  
oder Glykole, vorzugsweise Propylenglykol, zu benennen.

In den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des  
erfindungsgemäßen Verfahrens ist wiederholt herausgestellt  
35 worden, daß unmittelbar vor und/oder während der Durchfüh-  
rung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der  
Volumenvergrößerung der sich in dem Fluid noch befindliche  
und nicht auf das textile Substrat aufgezugene mindestens

eine Farbstoff aus dem Fluid weitestgehend entfernt wird. Einen hohen Wirkungsgrad dieser Entfernung des nicht aufgezogenen Farbstoffes lassen sich dann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielen, wenn die diesbezügliche Entfernung des nicht aufgezogenen Farbstoffes aus dem jeweils verwendeten Fluid unmittelbar vor und während der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung durchgeführt wird. Vielfach reicht es jedoch zur Erzielung von vertretbaren Echtheiten aus, wenn der nicht auf das textile Substrat aufgezugene mindestens eine Farbstoff unmittelbar vor oder während der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung aus dem jeweils zur Färbung verwendeten Fluid weitestgehend entfernt wird, wobei eine unmittelbar vor der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder Volumenvergrößerung ausgeführte Entfernung des nicht aufgezogenen Farbstoffes bevorzugt wird, da diese Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl bezüglich des Farbausfalls als auch der erzielbaren Echtheiten eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet.

Wie bereits vorstehend wiederholt angedeutet ist, wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei solchen Färbungen angewendet, die als Farbstoff einen Dispersionsfarbstoff in Verbindung mit Kohlendioxid als überkritisches Fluid verwenden. Vorzugsweise werden hierfür als textile Substrat Nähgarne aus Polyesterfasern ausgewählt, wobei diese Nähgarne dann in der Aufmachung als Spule, insbesondere als X-Spule, gefärbt werden.

Selbstverständlich kann jedoch auch ein anderes überkritisches Fluid oder Fluidgemisch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, wobei hierfür die in der DE-OS 39 06 724 aufgeführten Fluida unter den dort genannten Bedingungen in Frage kommen.

Selbstverständlich ist es auch möglich, bei den zuvor beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen

Verfahrens das zuvor beschriebene feste Sorbens durch ein flüssiges Sorbens oder flüssiges Sorbensgemisch zu ersetzen, an das dann der mindestens eine nicht aufgezogene Farbstoff absorbiert wird. Hierfür kommen insbesondere solche Flüssigkeiten in Frage, die ein gutes Lösevermögen für den Farbstoff besitzen. Dies bedeutet für Dispersionsfarbstoffe und dem überkritischen Fluid Kohlendioxid, daß hierbei als flüssige Sorbentien Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und/oder Isobutanol, Aceton, Chloroform und/oder Dimethylformamid ausgewählt werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand des Ausführungsbeispiels 2 in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

- |    |         |   |
|----|---------|---|
| 20 | Figur 1 | das Fließschema einer herkömmlichen Anlage;   |
|    | Figur 2 | das Fließschema einer ersten Ausführungsform der Anlage, wie sie im nachfolgenden noch beschriebenen Ausführungsbeispiel 2 verwendet wurde; |
| 25 | Figur 3 | das Fließschema der in Figur 2 gezeigten Anlage, jedoch modifiziert.  |

#### Ausführungsbeispiel 1

Auf einer herkömmlichen Praxisanlage, wie diese in Figur schematisch gezeigt ist, wurde eine Säule, bestehend aus vier Nähgarn-X-Spulen mit einem Gesamtgewicht von 9,8 kg, in überkritischem Kohlendioxid gefärbt. Hierbei wurden folgende Farbstoffe eingesetzt:

0,2 Gew.% eines gelben Dispersionsfarbstoffes,  
0,8 Gew.% eines blauen Dispersionsfarbstoffes.

Die eingesetzten Dispersionsfarbstoffe stellten reine Farbstoffe dar, d.h. sie wiesen keine Stellmittel oder sonstige Zusätze auf.

5

Die Bedingungen beim Färben waren wie folgt:

	Überkritisches Fluid:	Kohlendioxid
	Flottenverhältnis:	1:5
10	Temperatur:	130 °C
	Druck:	250 bar
	Färbezeit:	35 Minuten

15 Am Ende der Färbung wurde der Druck in 10 bar-Stufen bis auf einen Enddruck von 80 bar innerhalb von 25 Minuten abgelassen, wobei bei Erreichen des Enddruckes von 80 bar eine kontinuierliche Druckabsenkung bis zum Normaldruck innerhalb von vier Minuten erfolgte.

20 Von den so gefärbten Garnen wurde die Wasserechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit und Schweißechtheit nach den entsprechenden DIN-Normen bestimmt. Alle Echtheiten waren extrem schlecht und wiesen ein maximales Echtheitsniveau von 2, benotet nach dem Graumaßstab, auf.

25

Um die zuvor beschriebene herkömmliche Färbung in überkritischem Kohlendioxid durchzuführen, weist die in Figur 1 gezeigte herkömmliche Anlage einen Autoklaven 1 zur Aufnahme der Säule der vier Nähgarn-X-Spulen auf. Der Färbautoklave 1 ist mit einem ersten Zirkulationssystem versehen, wobei das erste Zirkulationssystem ein entsprechendes Rohrleitungssystem 2 umfaßt. Innerhalb dieses Rohrleitungssystems 2 des ersten Zirkulationssystems ist eine Zirkulationspumpe 3 angeordnet.

35

In einem Bypass zum Rohrleitungssystem 2 ist ein Farbansatzgefäß 4 angeordnet.



Desweiteren weist das Rohrleitungssystem 2 eine nicht gezeigte Einspeisung für Kohlendioxid sowie einen Wärmetauscher (ebenfalls nicht gezeigt) auf.

- 5 Die zuvor beschriebene herkömmliche Praxisanlage arbeitet wie folgt:

Zunächst wird die Säule der vier Nähgarn-X-Spulen innerhalb des Autoklaven 1 angeordnet, so daß nach Schließen des  
10 Autoklaven die entsprechenden Rohrleitungen 2 des ersten Zirkulationssystems sowie der Autoklave 1 selbst über die Einspeisung und eine nicht gezeigte Druckerhöhungspumpe mit überkritischem Kohlendioxid gefüllt wird. Hiernach wird die Zirkulationspumpe 3 in Betrieb genommen, was dazu führt,  
15 daß das überkritische Kohlendioxid durch das Rohrleitungssystem 2 und den Autoklaven 1 in Pfeilrichtung strömt.

Nach Erreichen der vorstehend aufgeführten Endtemperatur und des zuvor genannten Drucks werden die Ventile 5 und 7  
20 des Bypasses geöffnet, so daß das überkritische Kohlendioxid durch das Farbanatzgefäß 4 strömt und dort die zuvor aufgeführten Farbstoffe löst. Zu diesem Zeitpunkt ist das Ventil 6 geschlossen.

- 25 Nach Ablauf der Färbezeit wird die Anlage über das geöffnete Ventil 8 in der zuvor beschriebenen Weise entspannt.

#### Ausführungsbeispiel 2

30 Auch die in Figur 2 gezeigte schematisch gezeigte Anlage weist, wie die vorstehend beschriebene und in Figur 1 gezeigte Anlage, einen Autoklaven 1 zur Aufnahme der Säule der vier Nähgarn-X-Spulen auf. Der Färbeautoklave 1 ist mit einem ersten Zirkulationssystem versehen, wobei das erste  
35 Zirkulationssystem ein entsprechendes Rohrleitungssystem 2 umfaßt. Innerhalb dieses Rohrleitungssystems 2 des ersten Zirkulationssystems ist eine Zirkulationspumpe 3 angeordnet.

In einem Bypass zum Rohrleitungssystem 2 ist ein Farbanatzgefäß 4 angeordnet.

- 5 Desweiteren weist das Rohrleitungssystem 2 eine nicht gezeigte Einspeisung für Kohlendioxid sowie einen Wärmetauscher (ebenfalls nicht gezeigt) auf.

- 10 Zusätzlich zu dem ersten Zirkulationssystem ist bei der in der Figur 2 schematisch gezeigten Anlage ein zweites Zirkulationssystem, das insgesamt mit 11 bezeichnet ist, vorhanden. Hierbei umfaßt dieses zweite Zirkulationssystem 11, das auch als Adsorptionskreislauf zu bezeichnen ist, zwei Ventile 9 und 10 sowie einen Autoklaven 12, wobei der  
15 Autoklave 12 mit einem nachfolgend noch beschriebenen Sorbens gefüllt ist.

Die zuvor beschriebene und in der Figur 2 gezeigte Anlage arbeitet wie folgt:

- 20 Zunächst wird die Säule der vier Nähgarn-X-Spulen innerhalb des Autoklaven 1 angeordnet, wie dies bereits vorstehend im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben ist. Nach Schließen des Autoklaven werden das entsprechende Rohrleitungssystem 2  
25 des ersten Zirkulationssystems sowie der Autoklave 1 selbst über die nicht gezeigte Einspeisung und eine nicht gezeigte Druckerhöhungspumpe mit überkritischem Kohlendioxid gefüllt. Hiernach wird die Zirkulationspumpe 3 in Betrieb genommen, was dazu führt, daß das überkritische Kohlendioxid  
30 durch das Rohrleitungssystem 2 und den Autoklaven 1 in Pfeilrichtung strömt. Zu diesem Zeitpunkt sind die Ventile 9 und 10 geschlossen und das Ventil 13 ist geöffnet.

- Nach Erreichen der vorstehend im Ausführungsbeispiel 1  
35 aufgeführten Endtemperatur und des dort genannten Drucks werden die Ventile 5 und 7 des Bypasses geöffnet, so daß das überkritische Kohlendioxid durch das Farbanatzgefäß 4 strömt und dort die zuvor aufgeführten Farbstoffe löst. Zu

diesem Zeitpunkt ist das Ventil 6 geschlossen.

Nach Ablauf einer Färbezeit von 35 Minuten werden die in der Figur 2 gezeigten Ventile 9 und 10 geöffnet, und das Ventil 13 wird geschlossen. Dies hat zur Folge, daß nunmehr das zweite, als Bypass geschaltete Zirkulationssystem 11 und der darin angeordnete Autoklave 12 in Pfeilrichtung durchströmt wird.

10 Nach einer Verweilzeit von fünf Minuten wird die Anlage über das geöffnete Ventil 8 so entspannt, wie dies vorstehend im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben ist.

Der Autoklave 12 ist mit einem Kieselgel, Typ Trysil, gefüllt. Hierbei weist dieses Kieselgel eine Partikelgröße zwischen 2 mm und 8 mm, eine Dichte von  $2.200 \text{ kg/m}^3$ , eine Schüttdichte von  $550 \text{ kg/m}^3$ , eine Porösität von 0,55, eine innere Oberfläche von ca.  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , ein Porenvolumen von  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , einen mittleren Porendurchmesser zwischen 4 nm und 10 nm und einen Tortuositätsfaktor von 5,0 auf.

Um unerwünschte Druck- und/oder Temperaturschwankungen beim Verbinden des ersten Zirkulationssystems mit dem zweiten Zirkulationssystem zu verhindern, war das zweite Zirkulationssystem zuvor mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 250 bar und bei einer Temperatur von  $130^\circ\text{C}$  gefüllt worden.

Die beim Beispiel 2 angewandten Bedingungen des Färbens entsprachen ansonsten den Bedingungen, wie sie vorstehend im Ausführungsbeispiel 1 angegeben sind.

Die auf der in Figur 2 gezeigten Anlage gefärbten Garne wiesen ein deutlich besseres Echtheitsniveau auf, wobei auch hierbei wiederum die Wasserechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit und Schweißechtheit gemessen wurde. Das Echtheitsniveau der so hergestellten Färbung lag bei allen gemessenen Echtheiten über 4, beurteilt nach dem üblichen

Graumaßstab.

Die in Figur 3 schematisch gezeigte Anlage unterscheidet sich von der zuvor beschriebenen Anlage in der Ausgestaltung des zweiten Zirkulationssystems 11, das auch vorstehend als Adsorptionskreislauf bezeichnet wurde.

Die in Figur 3 abgebildete Anlage weist einen Autoklaven 1 zur Aufnahme der Säule von vier Nähgarn-X-Spulen auf. Der Färbeautoklave 1 ist mit einem ersten Zirkulationssystem versehen, wobei das erste Zirkulationssystem ein entsprechendes Rohrleitungssystem 2 umfaßt. Innerhalb dieses Rohrleitungssystems 2 des ersten Zirkulationssystems ist eine Zirkulationspumpe 3 angeordnet.

15

In einem Bypass zum Rohrleitungssystem 2 ist ein Farbansatzgefäß 4 vorgesehen.

Desweiteren weist das Rohrleitungssystem 2 eine nicht gezeigte Einspeisung für Kohlendioxid sowie einen Wärmetauscher (ebenfalls nicht gezeigt) auf.

Bei der in Figur 3 schematisch gezeigten Anlage ist desweiteren ein zweites Zirkulationssystem vorhanden, das insgesamt mit 11 bezeichnet ist. Hierbei umfaßt dieses zweite Zirkulationssystem 11 die Ventile 9, 10, 14 und 17, wobei die Ventile 9 und 10 als Absperrventile zwischen den beiden Zirkulationssystemen und die Ventile 17 und 14 als Füll- bzw. Ablaufventile ausgebildet sind. Desweiteren ist im Rohrleitungssystem 19 des zweiten Zirkulationssystems 11 eine zweite Zirkulationspumpe 18 vorgesehen.

Dem zweiten Zirkulationssystem 11 ist ein Vorratstank für Kohlendioxid 15 zugeordnet, wobei der Vorratstank 15 einerseits über das Rohr 14a und das darin angeordnete Ventil 14 mit dem Rohrleitungssystem 19 und andererseits über das Rohr 16 und das darin angeordnete Ventil 17 mit dem Rohrleitungssystem 2 des ersten Zirkulationssystems verbunden

ist.

Die in Figur 3 gezeigte Anlage arbeitet wie folgt:

5 Zunächst wird eine Säule von vier Nähgarn-X-Spulen innerhalb des Autoklaven 1 angeordnet, so daß nach Schließen des Autoklaven die entsprechenden Rohrleitungen 2 des ersten Zirkulationssystems sowie der Autoklave 1 selbst über die Einspeisung und eine nicht gezeigte Druckerhöhungspumpe mit  
10 überkritischem Kohlendioxid gefüllt wird. Hiernach wird die Zirkulationspumpe 3 in Betrieb genommen, was dazu führt, daß das überkritische Kohlendioxid durch das Rohrleitungssystem 2 und den Autoklaven 1 in Pfeilrichtung strömt.

15 Nach Erreichen der vorstehend aufgeführten Endtemperatur und des zuvor genannten Drucks werden die Ventile 5 und 7 des Bypasses geöffnet, so daß das überkritische Kohlendioxid durch das Farbanatzgefäß 4 strömt und dort die zuvor aufgeführten Farbstoffe löst. Zu diesem Zeitpunkt ist das  
20 Ventil 6 geschlossen.

Nach Ablauf einer vorgegebenen Färbezeit werden die Ventile 9 und 10 geöffnet, so daß das zweite Zirkulationssystem 11 aus dem Rohrleitungssystem 2 des ersten Zirkulationssystems  
25 befüllt wird. Zu diesem Zeitpunkt ist das Ventil 13 geschlossen. Um hierbei einen Druckabfall im ersten Zirkulationssystem zu verhindern, wird gleichzeitig aus dem Vorratstank 15 über die Leitung 16 und das geöffnete Ventil 17 frisches, mit Farbstoffen nicht beladenes Kohlendioxid in  
30 das erste Zirkulationssystem eingespeist.

Nachdem das zweite Zirkulationssystem 11 befüllt ist, werden die Ventile 9, 10 und 17 geschlossen, wohingegen das Ventil 13 wieder geöffnet wird. Zu diesem Zeitpunkt wird  
35 die Färbung im ersten Zirkulationssystem 2 fortgeführt. Gleichzeitig und unabhängig hiervon wird im zweiten Zirkulationssystem 11 das mit Restfarbstoffen beladene Fluid mittels der Pumpe 18 in Pfeilrichtung durch den Autoklaven

12 gefördert, wobei der Autoklave 12 beispielsweise mit dem zuvor beschriebenen Sorbens gefüllt ist.

5 Nach einer vorgegebenen Verweilzeit ist dann das in dem zweiten Zirkulationssystem 11 vorhandene überkritische Fluid restlos von nicht aufgezogenen Farbstoffen befreit, so daß es über das geöffnete Ventil 14 und das Rohr 14a in den Vorratstank 15 eingeführt werden kann.

10 Die in der Figur 3 gezeigte Anlage wird dann verwendet, wenn die Fördergeschwindigkeit des Fluids im ersten Zirkulationssystem deutlich von der Fördergeschwindigkeit des Fluids im zweiten Zirkulationssystem 11, d.h. somit in dem Adsorptionskreislauf, abweicht.

15



**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zum Färben eines textilen Substrates, insbesondere zum Färben von Garnen aus Polyester, bei dem das zu färbende Substrat in einem Autoklaven angeordnet und mit einem, mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt wird, wobei das überkritische Fluid über ein dem Autoklaven zugeordnetes Zirkulationssystem ständig gefördert wird, und bei dem zur Beendigung des Verfahrens eine Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder eine Volumenvergrößerung durchgeführt wird, 10 dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor und/oder während der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung der sich in dem Fluid noch befindliche und nicht auf das textile Substrat aufgezugene mindestens eine Farbstoff aus dem Fluid weitestgehend entfernt wird. 15 20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung der sich in dem Fluid noch befindliche und nicht auf das textile Substrat aufgezugene mindestens eine Farbstoff aus dem Fluid weitestgehend entfernt wird. 25

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine, nicht aufgezugene Farbstoff zu wenigstens 80 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des nicht aufgezogenen Farbstoffes in dem Fluid, entfernt wird. 30

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung des mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoffes das mit dem nicht aufgezogenen Farbstoff beladene Fluid aus dem Autoklaven und dem diesem zugeordneten 35

Zirkulationssystem in ein zweites Zirkulationssystem überführt wird und daß im zweiten Zirkulationssystem dann der nicht aufgezugene Farbstoff aus dem Fluid entfernt wird.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Entfernen des nicht aufgezogenen Farbstoffes das vom nicht aufgezogenen Farbstoff weitestgehend befreite Fluid wieder dem Autoklaven und dem diesem zugeordneten Zirkulationssystem zugeführt wird.

10

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zweiten Zirkulationssystem der nicht aufgezugene Farbstoff durch eine Druckabsenkung, eine Temperaturabsenkung und/oder durch eine Volumenvergrößerung des  
15 Fluids entfernt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Zirkulationssystem als Bypass zum ersten Zirkulationssystem angeordnet wird.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zweiten Zirkulationssystem der nicht aufgezugene Farbstoff durch Ad- und/oder Absorption an mindestens einem Sorbens entfernt wird.

25

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens mindestens ein solches Sorbens, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aktivtonerden, Kieselgelen, Aktivkohlen und/oder zeolithischen Molekularsieben, verwendet  
30 wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein solches Sorbens ausgewählt wird, das eine Partikelgröße zwischen 0,5 mm und 20 mm, vorzugsweise zwischen  
35 1 mm und 10 mm, aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein solches Sorbens verwendet wird, dessen Dichte zwischen  $1.800 \text{ kg/m}^3$  und  $3.500 \text{ kg/m}^3$ , vorzugsweise zwischen  $2.000 \text{ kg/m}^3$  und  $3.000 \text{ kg/m}^3$ , variiert.
- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein solches Sorbens verwendet wird, dessen Porosität zwischen 0,3 und 0,8, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,7, variiert.
- 10
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgewählte Sorbens eine innere Oberfläche zwischen  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise zwischen  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$ , aufweist.
- 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein solches Sorbens ausgewählt wird, dessen Porenvolumen zwischen  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  und  $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise zwischen  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$  und  $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , variiert.
- 20
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein solches Sorbens ausgewählt wird, dessen mittlerer Porendurchmesser zwischen 2 nm und 400 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 150 nm, variiert.
- 25
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgewählte Sorbens einen
- 30 Tortuositätsfaktor zwischen 2 und 9, vorzugsweise zwischen 3,5 und 7, aufweist.
17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem nicht aufgezogenen
- 35 mindestens einen Farbstoff beladene Fluid durch das zweite Zirkulationssystem mit einer Fördergeschwindigkeit zwischen  $20 \text{ mm/s}$  und  $80 \text{ mm/s}$ , vorzugsweise mit einer Fördergeschwindigkeit zwischen  $40 \text{ mm/s}$  und  $60 \text{ mm/s}$ , gefördert wird.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoff beladene Fluid zwischen 2 Minuten und 15 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 Minuten und 10 Minuten, durch das zweite Zirkulationssystem gefördert wird.
19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als textiles Substrat ein Nähgarn aus Polyesterfasern ausgewählt wird, daß der mindestens eine Farbstoff ein Dispersionsfarbstoff ist und daß das für die Färbung verwendete Fluid Kohlendioxid ist.
20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor und/oder während der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung der sich in dem Fluid noch befindliche und nicht auf das textile Substrat aufgezogene mindestens eine Farbstoff aus dem Fluid dadurch weitestgehend entfernt wird, daß das den nicht aufgezogenen Farbstoff noch enthaltende Fluid durch ein weiteres, farbstoff-freies Fluid verdünnt und/oder verdrängt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das den mindestens einen, nicht aufgezogenen Farbstoff enthaltende Fluid durch ein als Flüssigkeit vorliegendes weiteres Fluid verdünnt und/oder verdrängt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß in dem weiteren Fluid der nicht aufgezogene Farbstoff gelöst wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Fluid flüssiges Kohlendioxid, Wasser und/oder ein Glykol, insbesondere Propylenglykol, ausgewählt wird.

24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor der Durchführung der Druck- und/oder Temperaturabsenkung und/oder der Volumenvergrößerung der sich in dem Fluid noch befindliche  
5 und nicht auf das textile Substrat aufgezugene mindestens eine Farbstoff aus dem Fluid weitestgehend entfernt wird.

Fig. 1

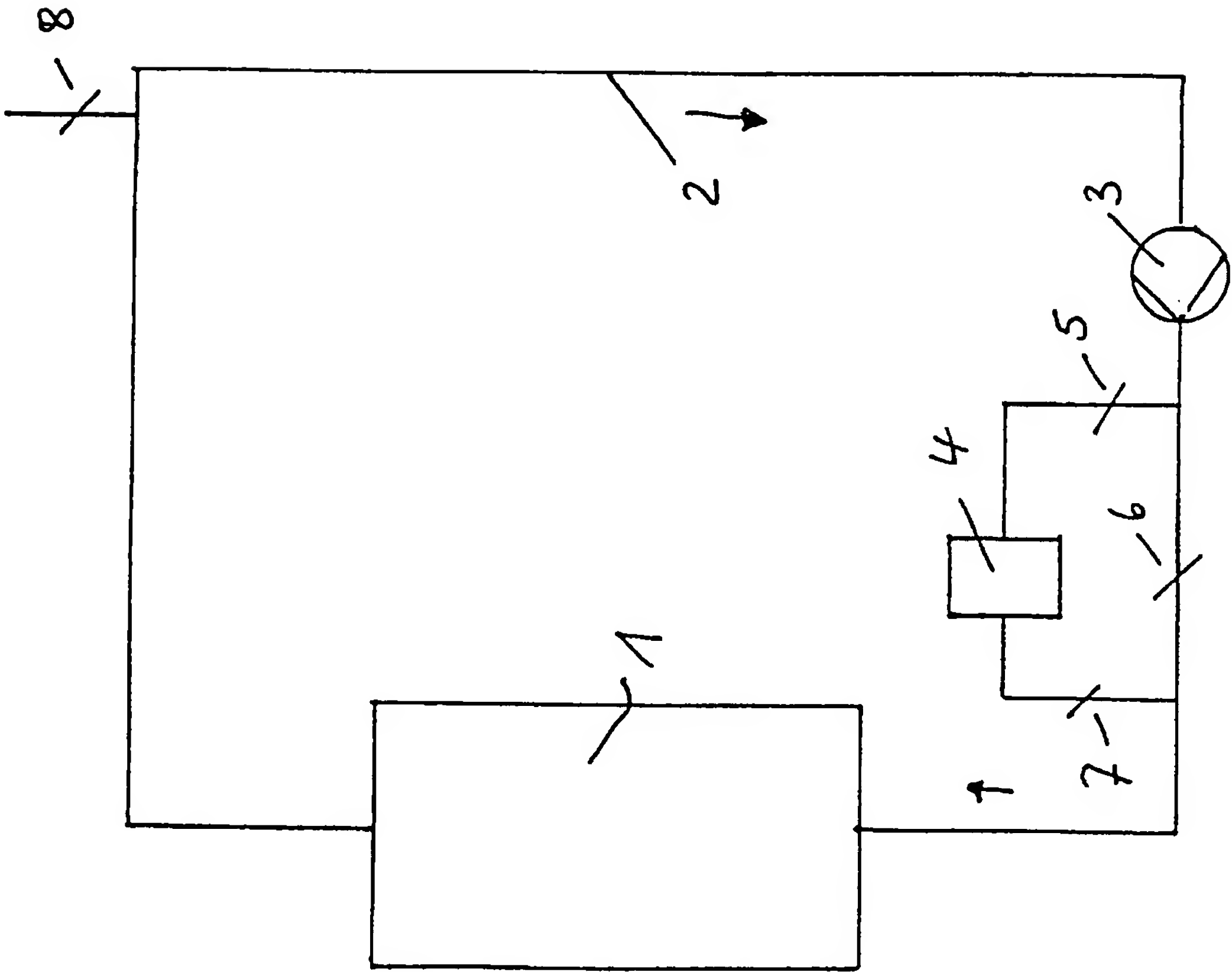
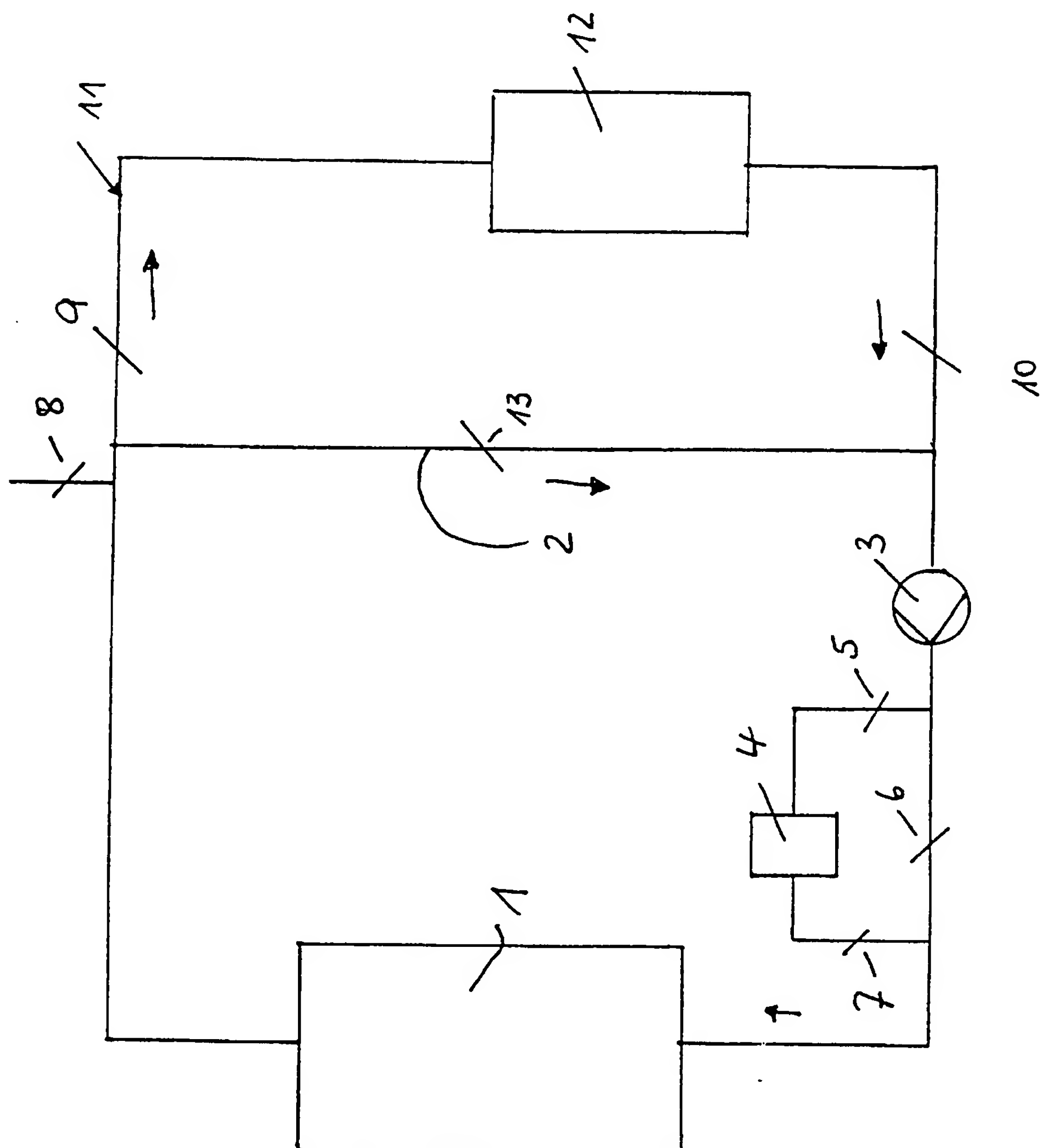
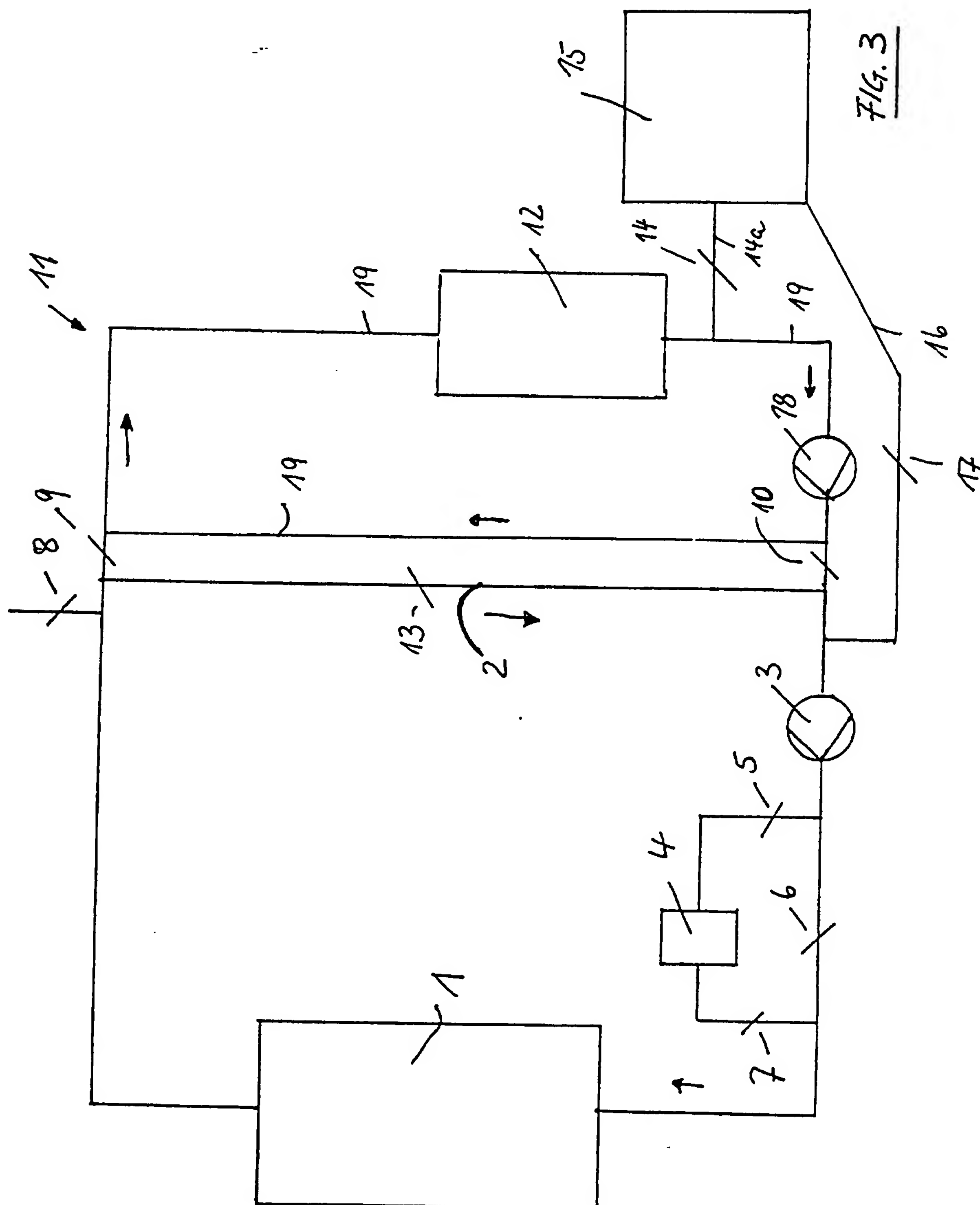




Fig. 2





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/DE 96/01458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D06P1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D06P D06M D06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INDUSTRIE TEXTILE, vol. 1, no. 1233, 1 June 1992, page 58 XP000288840 "TEINTURE DU POLYESTER" see the whole document	1-8, 18-24
A	EP 0 514 337 A (CIBA GEIGY AG) 19 November 1992 see page 3, line 27 - line 38	1-24
A	DE 42 37 823 A (AMANN & SOEHNE) 14 April 1994 see column 6, line 60 - column 7, line 51; claims; figures	1-8, 18-24
A	WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22 July 1993 see claims; figures	1-8, 18-24
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 1997

Date of mailing of the international search report

10.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No  
PC1/DE 96/01458

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 06 724 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM) 13 September 1990 cited in the application see the whole document ---	1-8, 18-24
A	WO 94 18264 A (MINNESOTA MINING & MFG ;PERMAN CRAIG A (US); BARTKUS JOANNE M (US)) 18 August 1994 see claims ---	1-8, 18-24
A	DE 42 38 622 A (AMANN & SOEHNE) 19 May 1994 see the whole document ---	1-8, 18-24
A	DE 42 38 621 A (AMANN & SOEHNE) 19 May 1994 see the whole document ---	1-8, 18-24
A	JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE, vol. 84, no. 4, 1 January 1993, pages 534-552, XP000441291 KNITTEL D ET AL: "APPLICATION OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN FINISHING PROCESSES" see the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/DE 96/01458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0514337 A	19-11-92	DE 59204395 D JP 5132880 A US 5250078 A	04-01-96 28-05-93 05-10-93
DE 4237823 A	14-04-94	AT 137821 T WO 9409201 A DE 59302517 D EP 0615561 A ES 2087770 T	15-05-96 28-04-94 13-06-96 21-09-94 16-07-96
WO 9314259 A	22-07-93	DE 4200352 A CZ 9401640 A EP 0620875 A	19-08-93 16-11-94 26-10-94
DE 3906724 A	13-09-90	NONE	
WO 9418264 A	18-08-94	US 5340614 A CA 2154359 A EP 0683804 A JP 8506612 T US 5508060 A	23-08-94 18-08-94 29-11-95 16-07-96 16-04-96
DE 4238622 A	19-05-94	NONE	
DE 4238621 A	19-05-94	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 96/01458

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D06P1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D06P D06M D06B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	INDUSTRIE TEXTILE, Bd. 1, Nr. 1233, 1.Juni 1992, Seite 58 XP000288840 "TEINTURE DU POLYESTER" siehe das ganze Dokument ---	1-8, 18-24
A	EP 0 514 337 A (CIBA GEIGY AG) 19.November 1992 siehe Seite 3, Zeile 27 - Zeile 38 ---	1-24
A	DE 42 37 823 A (AMANN & SOEHNE) 14.April 1994 siehe Spalte 6, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 51; Ansprüche; Abbildungen ---	1-8, 18-24
A	WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22.Juli 1993 siehe Ansprüche; Abbildungen ---	1-8, 18-24
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10.03.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PC1/DE 96/01458

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 06 724 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM) 13.September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8, 18-24
A	WO 94 18264 A (MINNESOTA MINING & MFG ;PERMAN CRAIG A (US); BARTKUS JOANNE M (US)) 18.August 1994 siehe Ansprüche ---	1-8, 18-24
A	DE 42 38 622 A (AMANN & SOEHNE) 19.Mai 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-8, 18-24
A	DE 42 38 621 A (AMANN & SOEHNE) 19.Mai 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-8, 18-24
A	JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE, Bd. 84, Nr. 4, 1.Januar 1993, Seiten 534-552, XP000441291 KNITTEL D ET AL: "APPLICATION OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN FINISHING PROCESSES" siehe das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01458

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0514337 A	19-11-92	DE 59204395 D JP 5132880 A US 5250078 A	04-01-96 28-05-93 05-10-93
DE 4237823 A	14-04-94	AT 137821 T WO 9409201 A DE 59302517 D EP 0615561 A ES 2087770 T	15-05-96 28-04-94 13-06-96 21-09-94 16-07-96
WO 9314259 A	22-07-93	DE 4200352 A CZ 9401640 A EP 0620875 A	19-08-93 16-11-94 26-10-94
DE 3906724 A	13-09-90	KEINE	
WO 9418264 A	18-08-94	US 5340614 A CA 2154359 A EP 0683804 A JP 8506612 T US 5508060 A	23-08-94 18-08-94 29-11-95 16-07-96 16-04-96
DE 4238622 A	19-05-94	KEINE	
DE 4238621 A	19-05-94	KEINE	